

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

## MANUFACTURE OF INSULATING THIN FILM

## MANUFACTURE OF INSULATING THIN FILM

Patent Number: JP1143221  
Publication date: 1989-06-05  
Inventor(s): ISHIKO MASAYASU; others: 01  
Applicant(s): NEC CORP  
Requested Patent: ☐ JP1143221  
Application Number: JP19870300944 19871127  
Priority Number(s):  
IPC Classification: H01L21/314; C23C16/30; C23C16/44  
EC Classification:  
EC Classification:  
Equivalents:

### Abstract

**PURPOSE:** To perform film formation control which exhibits excellent repeatability over a wide area, by performing alternately two processes: a process to allow a hydride containing at least one silicon atom or its radical thereof to stick fast to the surface of a substrate and the process to supply an element or more at least out of elements: nitrogen or oxygen or gases of compound thereof.

**CONSTITUTION:** First of all, mono-silane is introduced in the side of a reaction chamber 1 by operating a three-way valve 2 for two sec. to make mono-silane attach on a substrate 4. Then, the three-way valve 2 is closed at the side of the reaction chamber for a second and a gas in the reaction chamber is replaced and then, ammonia is introduced in the reaction chamber 1 by operating the three-way valve 3 to nitrify an absorption layer which is formed by the first process. After carrying out the second process, the gas in the reaction chamber is replaced again for a second and after that, its process reverts to the first process. A treatment cycle consisting of these procedures are repeated as often as the times predetermined. In such a case, the film thickness of a growth is correctly in proportion to the number of cycle and its repeatability can be confirmed as well and the resultant film formation of an atomic layer order can be controlled. The film thickness distribution in this substrate is extremely uniform as such it is within + or -1%.

## ⑫ 公開特許公報(A) 平1-143221

⑤ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 平成1年(1989)6月5日

H 01 L 21/314  
C 23 C 16/30  
16/44Z-6708-5F  
7217-4K  
7217-4K

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

④ 発明の名称 絶縁薄膜の製造方法

② 特 願 昭62-300944

③ 出 願 昭62(1987)11月27日

⑦ 発 明 者 石 子 雅 康 東京都港区芝5丁目33番1号 日本電気株式会社内  
 ⑦ 発 明 者 布 村 恵 史 東京都港区芝5丁目33番1号 日本電気株式会社内  
 ⑦ 出 願 人 日本電気株式会社 東京都港区芝5丁目33番1号  
 ⑦ 代 理 人 弁理士 内 原 晋

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

絶縁薄膜の製造方法

## 2. 特許請求の範囲

少なくとも1以上のシリコン元素を含む水素化合物あるいはそのラジカルを基板表面に供給して付着させる第1の工程と、前記基板表面に窒素あるいは酸素あるいはこれらの化合物気体のうち少なくとも1以上を供給する第2の工程とを交互に行なうことを特徴とする絶縁薄膜の製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は絶縁薄膜の製造方法に関する。

〔従来の技術〕

近年、電子装置、素子の小型化、高性能化、性能向上の手段として絶縁薄膜が非常に重要な働きをするようになった。特に、シリコンを含む絶縁

薄膜は、薄膜トランジスタや各種半導体素子のゲート絶縁膜やキャパシター用絶縁薄膜等、その性能が素子特性に大きな影響を及ぼす。更にパッシベーションや層間絶縁に使用する絶縁薄膜は、信頼性向上に必要不可欠である。従来、このような絶縁薄膜は常圧あるいは減圧下での化学的気相成長技術や塗布法など化学的方法や真空蒸着法やスパッタリング法など物理的方法で製造されている。〔発明が解決しようとする問題点〕

絶縁薄膜の応用範囲が広がるにつれ、大面積基板上に均一に再現性よく成膜する必要性が高まってきている。特にディスプレイ用薄膜素子では重要な問題である。従来技術では成膜中のガス流量・圧力の精密制御や蒸発量・投入電力、基板温度とその分布、ガスの流れ方の検討や基板回転等、非常に多くの製造パラメータの注意深い管理が必要であった。その他成膜時間の精密な制御により、間接的な膜厚制御をしていた。

このように薄膜製造パラメータは、多岐にわたり、かつその制御に多大な努力が払われているが、

基板の大型化とともに、再現性よく均一な膜厚を有する絶縁薄膜形成は、ますます困難になってきている。特にディスプレイパネル用絶縁薄膜は、基板が非常に大きい上に、例えば膜厚の変動がパネルの性能や信頼性に影響を与える。更に、近年盛んに研究されている超薄膜を利用した新しい素子も、原子層オーダーの成長速度制御を正確に、再現性よくおこなう製造技術が不可欠である。しかし、従来技術ではこのような要求を満たすことが困難であった。

本発明の目的は、広い面積にわたり再現性よく原子層オーダーの成膜制御が可能である新しい絶縁薄膜の製造方法を提供することにある。

#### 〔問題点を解決するための手段〕

本発明の絶縁薄膜の製造方法の構成は、少なくとも1以上のシリコン元素を含む水素化合物あるいはそのラジカルを基板表面に供給して付着させる第1の工程と、前記基板表面に窒素あるいは酸素あるいはこれらの化合物気体のうち少なくとも1以上を供給する第2の工程とを交互に行なりこ

着層を酸化あるいは窒化させる工程である。この吸着層の酸化あるいは窒化は、窒素あるいは酸素あるいはこれらの化合物気体のうち少なくとも1以上を吸着層上に供給することにより、表面反応を生じさせるものである。表面吸着層のみの反応であるため、その反応は比較的低温で早く進行すると共に、この反応が終了時以降、何ら不都合な二次反応を生じない。

第1の工程において、多少のガス供給量の変動が場所や成膜時間中に生じても、一部に多層の吸着層が生じることはない。また、第1の工程で2次元吸着層が形成されていれば、第2の工程において多少の製造条件の変動があっても、均一な酸化あるいは窒化シリコン分子層が形成される。即ち、本発明は吸着層の形成およびその吸着層の酸化あるいは窒化という作用を利用しているため、広い範囲にわたって均一な絶縁層形成を可能とし、更に第1の工程と第2の工程をくり返すことにより、原子層オーダーで成長膜厚を制御できる。しかも、成長膜厚は各工程のくり返し数で正確に、再

とを特徴とする。

#### 〔作用〕

本発明の構成における第1の工程は基板表面上にシリコン化合物あるいはそのラジカルを層状に吸着させる工程である。この工程で、吸着エネルギーの不十分さや吸着分子間の立体障害や表面からの熱脱離で吸着層の被覆率が1以下となることがある。このような場合でも、ヴォルマー・ウェーバー様式の島状成長が生じないように、例えば、成長基板温度や導入シリコン化合物あるいはそのラジカル種を選定することが最も重要である。即ち、シリコン化合物あるいはそのラジカル種の吸着する下地層への吸着エネルギーが既吸着層への吸着エネルギーより高くなるように製造条件を選べば層状に吸着層が形成される。このような2次元吸着が形成されれば、被覆率が1以下であっても、本発明の第1および第2の工程をくり返すことで均一な薄膜形成が可能である。

本発明の第2の工程は、第1の工程で形成したシリコン化合物あるいはそのラジカル種でなる吸

現性よく決定できる。

以上述べたように、本発明は、大面積基板上の絶縁薄膜厚の精密制御を可能とした。更に従来技術では、製造パラメータの注意深い制御を必要とし、自動化・省力化が困難であった。本発明による製造方法では既に述べたように、多少の製造パラメータの変動があっても成長膜厚が変わることなく、製造の自動化・省力化が可能となった。更に、絶縁薄膜厚の再現性を向上し、その結果薄膜トランジスタ等の素子性能も向上させることが出来る。

また、第1および第2の工程を1サイクルとして、原子層オーダーで薄膜成長させるため、成膜に必要とする時間は従来技術より長くなるが、成膜をおこなう反応室に大面積基板を多数枚一度に処理しても、均一な絶縁薄膜を形成することができるので、本発明の総合的なスループットは、従来技術と比べて決して低くはない。

#### 〔実施例〕

以下、本発明の実施例について図面を参照して

説明する。

第1図は本発明の第1の実施例に使用した絶縁薄膜製造装置のブロック図であり、本実施例はモノシランとアンモニアを出発原料として利用している。石英製の反応室1は $10^{-5}$  Torr以下まで排気可能であり、三方弁2, 3はマイクロコンピュータで制御され、モノシランとアンモニアをそれぞれ交互に反応室1に導入できるように動く。反応室1は大型基板4を多数枚収納できる構造となっており、基板4の加熱は電気炉5により行ない、約900℃まで加熱可能である。反応室1, 三方弁2, 3の排ガス管側の排気は、それぞれ別々の真空ポンプで行っている。

ここでは単結晶シリコン基板4上に成膜した酸化膜について述べる。まず、基板4を入れた反応室1を真空ポンプで排気して $10^{-5}$  Torr以下にした後、電気炉5を用い、基板を350℃まで加熱する。モノシラン、アンモニアをそれぞれの供給管に流して安定化させる。流量はともに30 sccMであった。アルゴンArのパーシガス反応室1

なお、本実施例ではモノシランを用いたが、ジシランを用いても同様な効果を得ることができ、更にアンモニアの代りに酸素を用いて、シリコン酸化膜を形成することもできた。さらに、 $N_2$ と $N_2O$ の混合気体から酸化窒化シリコンを形成することもできた。このように各種ガスの組み合わせでもシリコン系絶縁薄膜が形成できる。

また、基板温度200～600℃の範囲で同様な効果があったが、200℃以下では付着率及び表面反応が低下するためにほとんど膜が成長せず、また600℃以上では付着モノシランの分解が進んで3次元成長となるため不適当であった。

第2図は本発明の第2の実施例に使用した絶縁薄膜製造装置のブロック図である。本実施例で使用した装置は第1図と基本的に同じであるが、ラジカル生成器21, 22が新たに追加されている。ラジカルは一般に高周波、直流、あるいはマイクロ波等の外部刺激による放電により生成されるが、本実施例ではマイクロ波放電を利用した。また、原料としてモノシランを第1の工程に、酸素と窒

に流し、反応室1の圧力を1 Torr前後になるよう、流量調整バルブ7と主バルブ12を調整する。このときモノシラン、アンモニア供給ラインの圧力は数Torrから10数Torrであった。

まず、2秒間三方弁2を操作して、反応室1の側にモノシランを導入し、このモノシランを基板4上に付着させる(第1の工程)。次に、1秒間三方弁2を反応室側閉として反応室内のガスを置換し、さらに、三方弁3を操作してアンモニアを反応室1に導入し、これが第1の工程で形成された吸着層を窒化させる第2の工程である。この第2の工程終了後、再び1秒間反応室内のガス置換期間をおき、その後第1の工程にもどる。これらの手順を1サイクルとして所定のサイクル数だけ繰り返す。

この場合、1サイクルで1分子層の成長ではなかったが、成長膜厚は正確にサイクル数に比例し、その再現性も確認でき、原子層オーダの成膜制御可能であることが解った。この基板内の膜厚分布は±1%以内と非常に均一であった。

素の混合ガスを第2の工程に使用し、基板4はガラス基板を用いた。実施例1と同様に、反応室1にガラス基板4を数枚入れて真空にした後、電気炉5で基板温度を150℃に加熱した。

製造手順は第1の実施例と同様に、2秒間モノシランのラジカルを供給し、その後1秒間のガス置換期間をもうける。この置換ガスはアルゴンを用いたが窒素でも変化はなかった。更に、2秒間、前記混合ガスのラジカルを供給し、再び1秒間のガス置換をする。以上一連の手順を1サイクルとし、所定の回数だけ繰り返す。

この結果、成膜された膜は高い絶縁性を有する酸化窒化ケイ素薄膜であり、ピンホール等の欠陥が非常に少なく、そのガラス基板内の膜厚分布は±1%以内であった。この成長膜厚は正確にサイクル数に比例し、その再現性も良好であった。

尚、ラジカル生成器はどちらか一方だけ動作させても、同様な効果を得ることができた。また、第1の工程に使用する原料をジシランとし、第2の工程に使用するガスも、酸素、窒素、アンモニ

アの混合ガスや、アンモニアと $N_2O$ の混合ガスあるいは酸素のみ、窒素のみと各種の組み合わせをしても同じ効果を得ることができた。

更に、ラジカル化させることにより成膜温度を低温化させることができた。

第3図は本発明の第3の実施例に使用した絶縁薄膜製造装置のブロック図である。この場合は、第2の工程で使用する気体、アンモニアと酸素がそれぞれ別々の供給系の三方向弁31、圧力調整バルブ32、流量計33より導入できる構造となっている。基板4は単結晶シリコンであり、約300℃に加熱されている。まず2秒間ジシランを供給し、1秒間ガス置換を行い、その後2秒間アンモニアのみを導入し1秒間ガス置換をおこなう。この一連の手続を第1のサイクルとし、6回第1のサイクルをくり返した後、第2のサイクルに移る。第2のサイクルはまず、2秒間ジシランを供給し、1秒間ガス置換を行い、その後2秒間酸素のみを導入し、1秒間ガス置換を行う。この第2のサイクルを2回くり返した後、再び第1の

サイクルにもどる。

以上、第1及び第2のサイクルを1サイクルとし、所定の回数だけくり返す。

本実施例において、その成長膜厚は正確にサイクル数に比例し、その再現性も高かった。成膜された薄膜は、酸化シリコン並みの絶縁破壊電界を有し、更に誘電率も高いという特徴をもっていた。また、イオンに対するバリア効果は酸化シリコン並みにあり、ゲート絶縁層やキャパシタ等利用できる。

尚、第1の工程に使用する気体はモノシラン等でもよく、第2の工程に使用する気体も、目的に応じて、各種組み合わせをしても、同様の効果を得ることができた。更に、供給気体をラジカル化させることにより、いくらか低温でも成膜することができ、その膜質はラジカル化させても大差なかった。

#### 〔発明の効果〕

以上説明したように本発明の絶縁薄膜の製造方法は、原子層オーダーで成長膜厚を制御する。また、

大面積基板を多数一度に処理をしても、再現性よく均一な薄膜形成が可能であった。更に、ガスの流れ方や基板回転等、装置上特別な工夫をしなくても、均一な薄膜が形成できた。このため製造装置の構造は従来のものより簡単になった。一方、サイクル数で成膜厚が正確に制御できるため、プロセス全体の自動化・省力化ができた。プロセス全体のスループットは従来のものと大差なかった。本発明による成膜されたシリコン系絶縁薄膜は、絶縁性に優れ、ピンホール等の欠陥は非常に少なかった。

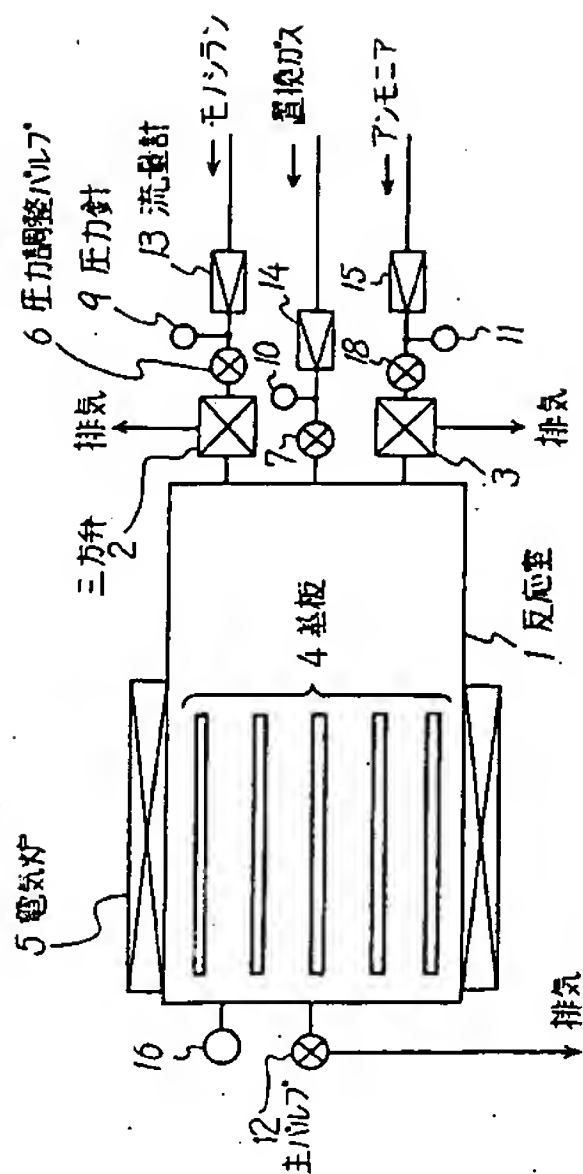
なお、本発明は薄膜トランジスタ用など多くの応用が考えられるが、特に原子層オーダーで膜厚が制御できることを利用して、超格子構造のデバイス製造等の新しい応用も可能となる。

#### 4. 図面の簡単な説明

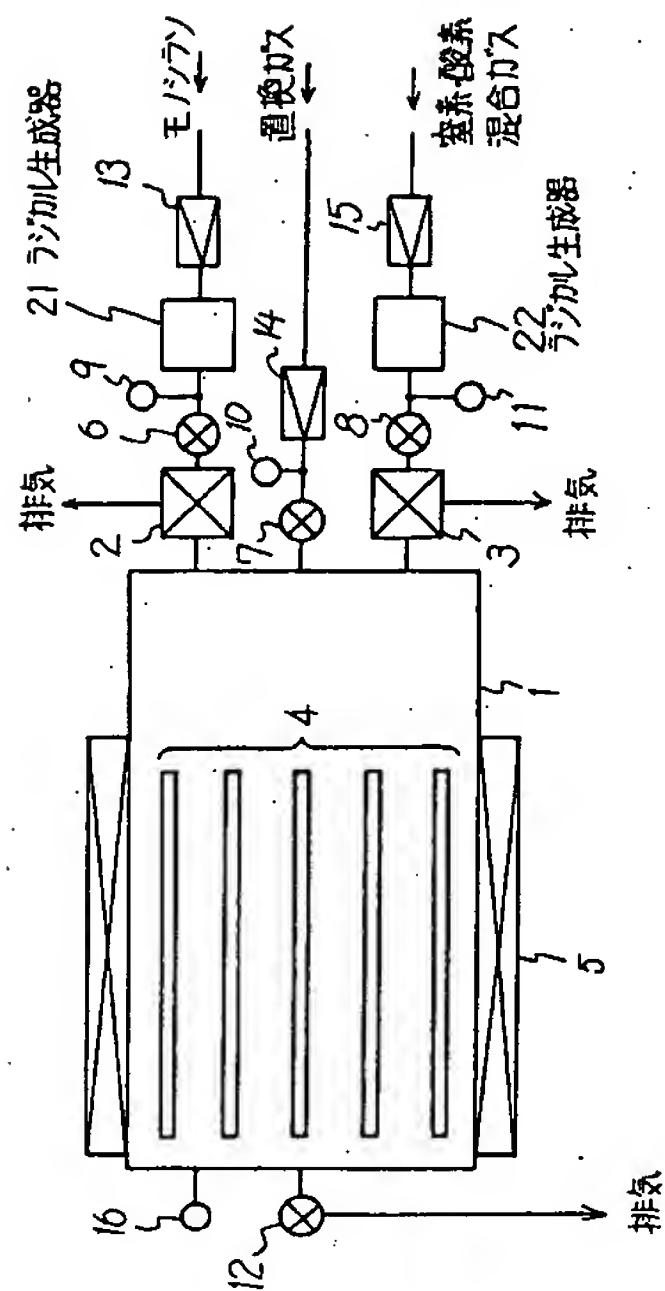
第1図、第2図および第3図は本発明の第1、第2および第3実施例に使用される絶縁薄膜製造装置のブロック図である。

1……反応室、2, 3, 31……三方弁、4……基板、5……電気炉、6, 7, 8, 32……圧力調整バルブ、9, 10, 11, 16……圧力計、12……主バルブ、13, 14, 15, 33……流量計、21, 22……ラジカル生成器。

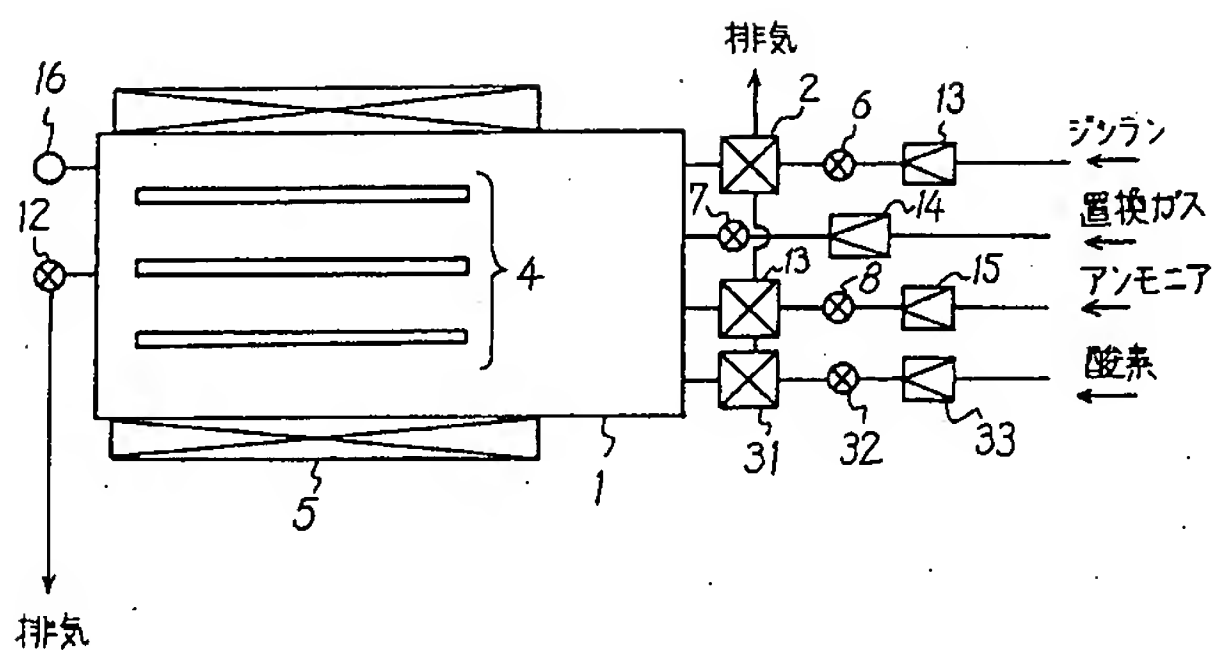
代理人 弁理士 内 原 哲



第 1 図



第 2 図



第 3 図